(1) Veröffentlichungsnummer:

0 261 098 A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87890194.1

2 Anmeldetag: 20.08.87

(5) Int. Ct.4: B 24 D 3/00

B 24 D 3/20, B 24 D 11/00

39 Priorität: 21.08.86 AT 2252/86

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 23.03.88 Patentblatt 88/12

Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI SE Anmelder: Igei -Schleifmittel Gesellschaft m.b.H.
A-5303 Thalgau (AT)

72 Erfinder: Wagini, Heinz Jos-Messner-Strasse 17 A-5020 Salzburg (AT)

> Wendrinsky, Josef, Dr. Dipl.-ing. Brückengasse 10-12/2/29 A-1060 Wien (AT)

Grienauer, Walter Eichengasse 2b/I/4/26 A-1120 Wien (AT)

Vertreter: Wildhack, Helmut, Dipl.-Ing. Dr. et al Patentanwälte Dipl.-Ing. Dr. H. Collin, Dipl.-Ing. E. Buresch, Dipl.-Ing. Dr. H. Wildhack, Dipl.-Ing. A. Häupl Mariahilferstrasse 50 A-1070 Wien (AT)

60 Schleifmittel bzw. Schleifmittelzusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung.

⑤ Die Erfindung betrifft ein Schleifmittel mit einem Träger und mittels zumindest eines strahlengehärteten, Kunstharz-Basis aufweisenden Bindemittels an diesen gebundenen Schleifkörnern. Zur Verbesserung der Eigenschaften der Schleifmittel ist vorgesehen, daß zumindest eine Schlicht des, bevorzugt mehrlagigen, Bindemittels mit zumindest einem mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure und/oder Halogenacrylsäure, bzw. deren Derivat(en) modifizierten, keine α,β-ungesättigte Hydroxy- oder Dicarbonsäure aufweisenden, Polyester gebildet und strahlengehärtet ist.

Die Erfindung betrifft weiters Schleifmittel-Zusammensetzungen und Verfahren zu ihrer Herstellung.

EP 0 261 098 A2

Beschreibung

25

35

40

45

50

55

Schleifmittel bzw. Schleifmittelzusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Schleifmittel bzw. eine Schleifmittelzusammensetzung mit einem Träger und mittels eines strahlengehärteten Bindemittels daran gebundenen Schleifkörnern sowie Verfahren zur Herstellung eines Schleifmittels, wobei man auf einem Träger zumindest eine Bindemittel-Grundschicht und auf bzw. in diese, vorzugsweise im elektrischen Feld, die Schleifkörner aufbringt, das Grundbindemittel zumindest vor- bzw. anhärtet, sowie anschließend zumindest ein Deckbindemittel aufbringt und die Bindemittel aushärtet, wobei die Härtung durch Elektronenstrahlung erfolgt. Die Erfindung betrifft somit Schleifmittel mit Unterlagen bzw. Trägern, z.B. Papier, Vliesen oder Geweben, wobei diese in vielen Fällen flexibel sein können, sowie sogenannte gestreute Schleifmittel.

Aus der DE-A 22 47 103 ist eine derartige elektronenstrahlgehärtete Zusammensetzung bereits bekannt, deren Bindemittel auf Basis eines mit Acryl und/oder Methacrylsäure veresterten Epoxydharzes aufgebaut und gegebenenfalls mit einer Polycarbonsäure in einer weiteren Stufe umgesetzt worden ist.

Es ist dort weiters angegeben, daß jedenfalls zumindest tellweise mit α,β -Unsättigung aufweisenden Dicarbonsäuren, z.B. Malein- oder Fumarsäure, aufgebaute Ungesättigte Polyester als strahlenhärtbare Bindemittel dienen können. Es hat sich gezeigt, daß der Einsatz solcher Ungesättigter Polyester - die auf Basis mindestens einer α,β-ungesättigten Dicarbonsäure- sowie mindestens einer Hydroxy-Komponente aufgebaut sein müssen - als Basis des Bindemittels für die Schleifkörner von insbesondere folienartigen Schliefmitteln die Strahlenhärtung keine optimalen Ergebnisse erbringt, vermutlich weil eine möglichst vollständige Auspolymerisation und Vernetzung mit dieser Härtungsmethode praktisch nicht erreichbar ist. Es ist häufig die Quellbereitschaft des Bindemittels gegenüber Wasser, gegebenenfalls sogar mit der Folge einer Desintegration des Verbundes zwischen Schleifteilchen und Bindemittel, und gegebenenfalls auch zwischen Bindemittel und Träger bei den hohen Beanspruchungen, welchen insbesondere flexible Schleifbänder unterliegen, oft untragbar hoch.

Allgemein ist festzuhalten, daß an die Bindemittel, die zur Fixierung der Schleifkörner auf den im Einsatz befindlichen, üblichen Sub straten verwendet werden, extreme Anforderungen gestellt sind, insbesondere durch die beim Schleifvorgang auftretenden mechanischen Scherkräfte bei zumeist hohen Temperaturen und sehr oft bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasser. Aus diesem Grund konnten die bisher verwendeten Bindemittel auf der Basis von Phenol-, Harnstoff- und Melaminformaldehydharzen nur in Sonderfällen durch andere Systeme, wie z.B. auf Basis von Epoxiden oder Ungesättigten Polyestern ersetzt werden.

Die Anforderungen, die an strahlenhartbare Bindemittel für Schleifmittel und deren Herstellung gestellt werden, sind folgende:

Bei Einsatz in der bzw. für die Grundschicht:

a) gute Haftung auf dem Träger,

b) möglichst geringes Eindrigen in den Träger, um erhöhten Bindemittelbedarf, mögliche unerwünschte Veränderungen der Eigenschaften des Trägers, zurückbleibende ungenügend ausgehärtete Bindemittelanteile usw. zu vermeiden,

c) geeignete Viskosität beim Auftragen und kornadhäsives Verhalten zur Fixierung des Schleifkornes (nicht nur in bezug auf die Position, sondern auch in bezug auf die "aufrechte" Stellung, z.B. bel elektrostatischem Kornauftrag),

d) eine geringe zur Aushärtung notwendige Dosis, da eine zu hohe Dosis oft den Träger schädigt; bei Dosen von 150 kGy wurden je nach Träger Abnahmen der Reißfestigkeit von bis zu 30 % festgestellt,

e) Wasserfestigkeit, da in vielen Fällen Kühlwasser verwendet wird.

Bei Einsatz in der bzw. für die Deckschicht:

a) wie Punkt d und e bei der Grundschicht,

b) geeignete Viskosität zum Eindrigen in die Schleifkorn-Zwischenräume,

c) gute Haftung am Schleifkorn und an der Grundschicht,

d) gute mechanische Eigenschaften beim Schleifvorgang, insbesondere genügend Härte, um die Schleifkörner bei der einseitigen Belastung in ihrer Position zu fixieren und ein Ausweichen der Körner zu vermeiden, womit eine verminderte Schleifleistung verbunden ist,

e) nicht zu spröd; das Schleifmittelsystem soll insgesamt biegsam bleiben und beim oft notwendigen Flexen nicht splittern und dabei darf die Kornfixierung nicht verloren gehen.

Eine Erfüllung dieser hochgestellten Anforderungen kann von strahlenhärtbaren Systemen üblicherwelse nicht erwartet werden. So ist es bekannt, daß auf Epoxiden basierende Systeme bei zu hoher Temperaturbelastung erweichen, daß die Urethanbindung unter diesen Bedingungen ebenfalls instabil wird, und daß z.B. Systeme auf der Basis von acrylierten Melaminen mit der verlangten Härte gewöhnlich ein zu sprödes Verhalten zeigen. System auf der Basis der in bzw. bei UV-härtbaren Bindemitteln vielfältig eingesetzten und für viele Zwecke bewährten Ungesättigten Polyester, deren strahlenhemisch reaktive Gruppen Doppelbindungen von Malein- oder Furmartyp darstellen, benötigen zur Aushärtung eine zumindest zwei- bis dreimal so hohe Dosis wie Verbindungen von (Meth)acrylat-Typ, welsen eine ungenügende Vernetzung auf und entsprechen daher nicht den oben aufgezählten Anforderungen. Solche Ungesättligten Polyester, wie sie auch gemäß der vorher erwähnten DE-A für die Herstellung von Schleifmitteln vorgeschlagen wurden, können, wie die praktische Erfahrung zeigte, den hohen Anforderungen bei den heute

0 261 098

üblichen großen Schleifgeschwindigkeiten, womöglich bei unterbrochenem Schliff und den hohen Anpreßdrücken nicht entsprechen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bei Einsatz von Kunstharzen, die durch Modifizierung, also Umsetzung von jedenfalls in α,β -Stellung zu einer Carboxylgruppe keine Doppelbindung aufweisende Dicarbonsäuren enthaltenden Polyestern mit "acrylischen" Verbindungen hergestellt werden, Bindemittel erhalten werden können, mit denen die bei konventionell hergestellten Schleifmitteln üblicherweise erwarteten Eigenschaften nicht nur erreicht, sondern in bestimmten Ausführungsformen sogar weit übertroffen werden können.

Dementsprechend Ist das erfindungsgemäße Schleifmittel mit einem Träger und mittels zumindest eines strahlengehärteten, Kunstharz-Basis aufweisenden Bindemittels an diesen gebundenen Schleifkörnern, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Schicht des, bevorzugt mehrlagigen, Bindemittels mit zumindest einem mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure und/oder Halogenacrylsäurenbzw. deren Derivat(en) modifizierten, auf im wesentlichen in α,β-Stellung zur Carboxylgruppe keine Doppelbindung aufweisenden Hydroxy- oder Di-(Poly)carbonsäuren basierenden Polyester gebildet und strahlengehärtet ist. Das Bindemittel kann praktisch aus dem es aufbauenden modifizierten Polyester allein gebildet sein oder aber der modifizierte Polyester ist in verdünnter Form eingesetzt worden.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art zur Herstellung der neuen Schleifmittel ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel zumindest ein wie eben beschriebener modifizierter Polyester eingesetzt wird oder Bindemittel auf der Basis zumindest eines solchen (meth)acrylmodifizierten Polyesters eingesetzt werden.

Im Gegensatz zu der für die bekannten Schleifmittel gemäß der vorgenannten DE-A eingesetzten Bindemittelgrundlage, die mit Polyester(grund)-ketten, welche in α,β-Stellung zur Carboxylgruppe der sie aufbauenden Dicarbonsäuren Doppelbindungen aufweisen, gebildet ist, und welche mittels ionisierender Strahlung nur schlecht und unvollständig aushärtbar sind, ist gemäß der vorliegenden Erfindung das "Rückgrat" des Bindemittels durch kürzere oder längere Ketten die beschriebene α,β-Unsättigung in ihrem Säureteil nicht aufweisende Polyester gebildet, die durch ungesättigte Reaktionspartner modifiziert, also mit ihnen umgesetzt sind, was, wie gefunden wurde, hohe Haltekraft für die Schleifmittelkörner im Bindemittel und dessen hohe Bindung an den Träger sichert. Das beschriebene "Polyesterrückgrat" wird durch die Umsetzung, also Modifizierung mit acrylische Doppelbindungen aufweisenden Verbindungen strahlenchemisch reaktiv und optimal polymerisierbar, wobei die (meth)acrylische(n) Doppelbindung(en) jeweils an den Enden einer Polyester-Hauptkette bzw. an den Enden eventuell vorhandener Seltenketten positioniert ist bzw. sind.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Schleifmittel bzw. Schleifmittel-Zusammensetzungen bzw. der erfindungsgemäßen Verfahren sind in der folgende Beschreibung, den Beispielen und den Unteransprüchen beschrieben.

Zur Modifizierung des jeweils zum Einsatz kommende speziellen Polyesters werden die eben genannten Verbindungen, vorzugsweise jedoch Acryl- und/oder Methacrylsäure bzw. deren Derivate eingesetzt.

Als Säurekomponente der wie beschrieben modifizierten Polyester können allphatische Hydroxycarbonsäure, aliphatische, cycloaliphtische und/oder aromatische Dicarbonsäuren und/oder aromatische Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate, wobei entsprechende Säuren jedenfalls keine α,β -Unsättigung aufweisen, eingesetzt werden.

Als Beispiele für derartige Säuren werden die folgenden genannt:

Hydroxycarbonsäuren: Givcolsäure

aliphatische Dicarbonsäuren:

Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, i-Sebacinsäure.

cycloaliphatische Dicarbonsäuren:

Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Hexachlorendomethylen-hexahydrophthalsäure, Decalindicarbonsäure.

aromatische dicarbonsäuren:

Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Di-methyl-terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Diphenyl-4,4'-dicarbonsäure.

aromatische Polycarbonsäuren:

Trimellithsäure, Pyromellithsäure.

Als Hydroxykomponente der in den erfindungsgemäßen Bindemitteln eingesetzten Polyester werden gegebenenfalls alkoxylierte Diole, Triole und/oder Polyole eingesetzt. Als Beipsiele derartiger Verbindungen werden die folgenden genannt:

65

5

10

15

20

25

35

40

45

50

55

0 261 098

Diole:

10

Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Polyethylenglycol, Propylenglycol-1,3, Propylenglycol-1,2, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Butan-1,4-diol, Butan-1,3-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglycol, 2,2-Dimethylbutan-1,3-diol, 2-Methylpentan-2,4-diol, 3-Methylpentan-2,4-diol, 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4-diol, 2.2-Dimethylhexan-1,3-diol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, Polybutadien-α,ω-diol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, ethoxyllerte Dianole, propoxylierte Dianole, hydr. ethoxyl. Dianole, hydr. propoxyl. Dianole.

Triole und höhere Alk.:

Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Butan-1,2,4-triol, Glycerin, Hexan-1,2,6-triol, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, Tetramethylolcyclohexan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit.

Bei Schleifmitteln, deren Gehalt an wie oben angegeben modifiziertem(n) Polyester(n) im Bindemittel zumindest 50 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 70 Gew.-%, beträgt, ist neben der Einsparung an wertvollem Polyester der Vorteil von durch gezielte Einstellung der Viskosität des Bindemittels beschleunigbarer Produktion ohne Einbußen in den Betriebsbedingungen und in der Qualität der neuen Schleifmittel erzielbar.

Bei Einstellung der strahlengehärteten Bindemittelschichten gemäß Anspruch 4 lassen sich neben hoher Haftung der Schleifkörper im Bindemittel und am Träger flexible Schleifbänder mit hoher Material-Abtragungs-Wirksamkeit erzielen.

Insbesondere gegen wechselnde mechanische Belastungen unempfindliche Schleifmittel sind bel Einhaltung der im Anspruch 5 angegebenen Tiefungen erzielbar.

Besonders hohe Flexibilität und mechanische Belastbarkeit aufweisende Schleifmittel sind bei einem Schichtaufbau des die Schleifkörper haltenden Bindemittels gemäß Anspruch 6 erzielbar. Dabei kann die Grundschicht mit dem konventionellen Binder auch mit geringer bzw. geringerer Dicke bei gleichzeitig hoher Haftkraft vorliegen.

Insbesondere kann im Hinblick auf problemlose Produktionsführung bei gezielter Steuerbarkeit der Qualität vorgesehen sein, daß die hier auf neuem Gebiet eingesetzten (meth)acrylmodifizierten Polyester für die Grund- und/oder Deckschicht mit reaktiven Verdünnern bzw. Monomeren bzw. copolymerisierbaren Verbindungen, insbesondere (Meth)acrylsäureester mit 1 bis 6 (Meth)acrylgruppen pro Molekül, zur Einstellung der gewünschten Eigenschaften, z.B. Viskosität, Härte usw., auf einen Polyestergehalt von zumindest 50 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 70 Gew.-%, verdünnt sind. Es werden hiezu mit Vorteil Bindemittel bzw. Polyester eingesetzt, deren Eigenschaften in den Ansprüchen 8 bis 14 angegeben sind bzw. deren modifizierte Polyester nach der Aushärtung die im Anspruch 13 angegebene Härte besitzen.

Dabei können durch Einhaltung der angegebenen Bereiche für die Anzahl der Doppelbindungen, Molmassen und Viskositäten jeweils auf die Schleifaufgabe gezielt abgestellte hochqualitative Schleifmittel erzielt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schleifmittel kann grundsätzlich wie bekannt so vorgegangen werden, daß man auf einem Träger eine Bindemittelgrundschicht und auf diese, vorzugsweise im elektrischen Feld, die Schleifkörner aufbringt, die Grundschicht zumindest vorhärtet, sowie anschließend ein Deckbindemittel aufbringt und die Bindemittel dann voll aushärtet, wobei die Haupt-Härtung jedenfalls durch Elektronenstrahlung erfolgt. Erfindungsgemäß sind dabei Bindemittel auf der Basis von wie vorher angegebenen modifizierten Polyestern einzusetzen.

Die Schichtdicken können etwa 0,08 - 0,25 mm für die Grund- bzw. Vorschicht und etwa 0,06 - 0,20 mm für die Deck- bzw. Nachschicht betragen.

In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht über die in den erfindungsgemäßen Schleifmitteln bzw. Schleifmittel-Zusammensetzungen bzw. in deren Bindemitteln vorteilhaft zum Einsatz kommenden Polyester gegeben:

50

45

35

55

Harz bzw. modifizierter Polyester:

MG = Molmasse, PH = Pendelhärte (DIN), DB = Doppelbindungen Visk = Viskosität gemessen mit einem Rotationsviskosimeter

Harz für	MG	Funktionalität Zahl der DB/Molekü	Mol DB/kg	Vi mP	sk.	PH s	
Grund- schicht	500 - 10	4 3 - 8	2 - 8	3.10 ³	- 3.10 ⁵	100-240	10
	(600) - (5.	10 ³) (4 - 6)	(3 - 7)	(5.10 ³	- 1,5.10 ⁵)	(150-230)	15
Deck- schicht	500 - 300	0 3 - 6	2 - 8	400	- 5.10 ⁴	60-220	
	(600) - 150	0) (3,5-5)	(3 - 6,5)	(500	- 10 ⁴)	(80-200)	20

5

25

30

35

55

60

Bevorzugt ist es, wenn man entsprechend den Anforderungen der Schleifmitteltype bzw. den vom jeweiligen Herstellungsverfahren vorgegebenen Parametern die (meth)acrylmodifizierten Polyester zur Einstellung gewünschter Eigenschaften, z.B. Viskosität, Anzahl der Doppelbindungen/Molekül, mit reaktiven Verdünnern bzw. Monomeren bzw. copolymerisierbaren Verbindungen, insbesondere (Meth)acrylsäureestern mit ein bis sechs (Meth)acrylresten pro Molekül, zu einem Bindemittelsystem verdünnt, in bezug auf einen Harzanteil von 50 - 100 Gew.-%, insbesondere 70 - 100 Gew.-%. Man erhält damit bei Einsatz von wie in den Ansprüchen 10-14 beschriebenen Polyestern ein Bindemittelsystem mit Elgenschaften, wie sie im Schutzbegehren bechrieben und in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

BINDEMITTELSYSTEME

FK = Harzanteil im Bindemittel, TF = Tiefung (DIN)

System fü	r FK	Mol DB/kg	Visk. mPas	PH S	TF mm	40
Grund- schicht	50 - 100	2,5 - 8	500 - 2.10 ⁵	140-240	0,1-5,0	45
9,0	(70 - 100)	(3 - 7)	(1500 - 10 ⁵)	(160-220)	(0,3-2,5)	
Deck- schicht	50 - 100	2,5 - 8	80 - 5.10 ⁴	140-240	0,5-8,0	50
Schicht	(70 - 100)	(3 - 7)	(100 - 5000)	(160-220)	(1,5-5,5)	

Die Pendelhärte und die Tiefung werden im ausgehärteten Zustand entsprechend den DIN-Vorschriften gemessen.

Die in Rede stehende Modifizierung der genannten Polyester erfolgt nach bekannten Verfahren, wobei der Polyester aus einer Auswahl der für Polyestersynthesen bekannten und verwendeten Rohstoffe hergestellt wird. Die jeweils gewünschten Eigenschaften (Tabelle 1) bestimmen dabei die Auswahl der Rohstoffe.

Die Positionen der (meth)acrylischen Gruppen in den Molekülen der damit modifizierten beschriebenen polyester können sowohl bei der Grundschicht als auch bei der Deckschicht statistisch verteilt sein; bei der Deckschicht sind sie besonders günstig an den Enden des z.B. linearen Polyestermoleküls eingebaut, was

optimale Ergebnisse bringt.

Die auf den hier eingesetzten (meth)acrylmodifizierten genannten Polyestern basierenden Bindemittel können zur Optimlerung noch mit reaktiven Verdünnern, auch als "Monomere" bezeichnete copolymerisierbare Verbindungen, sowie mit verschiedenen anorganischen und/oder organischen Zusatzstoffen, z.B. Füllstoffen, wie Diatomeenerde, vermischt eingesetzt werden. Dabei ist insbesondere darauf zu achten, daß dle positiven Eigenschaften der Kunstharzkomponente des Bindemittels nicht negativ beeinflußt werden. Die reaktiven Verdünner dienen zur Einstellung der Eigenschaften der eingesetzten Polyester, z.B. um nötigenfalls die Viskosität zu erniedrigen, die Härte, die Elastizität, den Grad der Vernetzung usw., zu verbessern. Die Reaktivität sollte dabei möglichst erhalten oder sogar verbessert werden. Die reaktiven Verdünner sollen auch die Wasserbeständigkeit des Bindemittels nicht negativ beeinflussen. Als reaktive Verdünner kommen vor allem Ester der (Meth)acrylsäure in Frage, die 1 bis 6 (Meth)acrylgruppen pro Molekül besitzen.

Die Härtung erfolgt vorteilhafterweise mit Elektronenstrahlen einer Energie von 150 keV bis 1 MeV, insbesondere von 250 bis 600 keV, mit einer Dosis von 5 bis 300 kGy, insbeosndere mit 10 bis 120 kGy. Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert.

15

30

50

55

65

Beispiel 1: Für die Herstellung eines gestreuten Schleifmittels auf Unterlagen werden folgende Bindemittel

Grundschichtbindemittel GSB: Ein acrylmodifizierter Polyester PEA1, unverdünnt mit einer Viskosität von 84 Pas, einer durchschnittlichen Funktionlität von 3,3 und einer durchschnittlichen Molmasse von 1100.

Deckschichtbindemittel DSB: 70 Gewichtsteile eines acrylmodifizierten Polyesters PEA2 mit einer Viskosität von 520 mPas, einer durchschnittlichen Funktionalität von 3,3 und einer durchschnittlichen Molmasse von 800 werden mit 30 Gewichtsteilen 1,6-Hexandioldiacrylat verdünnt, wobei die derart erhaltene Mischung eine Viskosität von 99 mPas aufweist.

Auf ein beschichtetes Papier mit einem Flächengewicht von 234 g/m² wird mittels eines Aufziehgerätes das GSB in einer Stärke von 38 g/m² aufgetragen. Anschließend wird mit einer für diesen Zweck üblichen elektrostatischen Auftragsvorrichtung Korund mit der Körnung P80 aufgebracht, sodaß ein Kornauftrag von 235 g/m² erzielt wird. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 20 kGy gehärtet. Danach wird das DSB mit einer Gummiwalze auf die in Ihrer Position bereits fixierten Schleifmittelkörper aufgewalzt. Die dabei erhaltene Deckbeschichtung von 99 g/m² wird anschließend durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 40 kGy gehärtet.

Beispiel 2: Für die Herstellung eines gestreuten Schleifmittels werden folgende Bindemittel eingesetzt: Grundschichtbindemittel GSB: 90 Gewichtsteile eines acrylmodifizierten Polyesters PEA3 mit der Viskosität 95 Pas, einer durchschnittlichen Funktionalität von 4,3 und einer durchschnittlichen Molmasse von 770 werden mit 10 Gewichtsteilen Trimethylolpropantracrylat verdünnt. Die Mischung welst eine Viskosität von 30 Pas auf.

Deckschichtbindemittel DSB: 70 Gewichtstelle eines acrylmodifizierten Polyesters PEA4 mit einer Viskosltät von 1,5 Pas, einer durchschnittlichen Funiktionlität von 3,0 und einer durchschnittlichen Molmasse von 1100 werden mit 10 Gewichtsteilen 1,6-Hexandioldiacrylat und 20 Gewichtsteilen i-Bornylacrylat verdünnt. Die Viskosität der derart erhaltenen Mischung beträgt 156 mPas.

Auf ein speziell beschichtetes Gewebe mit einem Flächengewicht von 344g/m² wird mittels eines Aufziehgeräts das GSB in einer Stärke von 43 g/m² aufgetragen. Anschließend wird mit einer für diesen Zweck üblichen elektrostatischen Auftragsvorrichtung Korund mit der Körnung P80 aufgebracht, so daß ein Kornauftrag von 263 g/m² erzielt wird. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 30 kGy gehärtet. Danach wird das DSB mit einer Gummiwalze auf die in ihrer Position bereits fixierten Schleifmittelkörner aufgewalzt. Die dabei erhaltene Deckbeschichtung von 104 g/m² wird anschließend durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 50 kGy gehärtet.

Beispiel 3: Für die Herstellung eines gestreuten Schleifmittels werden folgende Bindemittel eingesetzt. Grundschichtbindemittel GSB: Ein acrylmodifizierter Polyester PEA5, unverdünnt mit einer Viskosität von 32 Pas, einer durchschnittlichen Funktionalität von 6,5 und einer durchschnittlichen Molmasse von 1500.

Deckschichtbindemittel DSB: 70 Gewichtsteile des acrylmodifizierten Polyesters PEA2 mit einer Viskosität von 520 mPas, einer durchschnittlichen Funktionalität von 3,3 und einer durchschnittlichen Molmasse von 800 werden mit 30 Gweichtsteilen 1,6-Hexandioldiacrylat verdünnt, wobei die derart erhaltene Mischung eine Viskosität von 99 mPas aufweist.

Auf ein beschichtetes Papier mit einem Flächengewicht von 234 g/m² wird mittels eines Aufziehgeräts das GSB in einer Stärke von 47 g/m² aufgetragen. Anschließend wird von Hand Siliziumkarbid P80 aufgestreut und nicht fixiertes Schleifkorn abgeklopft. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 25 kGy gehärtet. Danach wird das DSB mit einer Grummiwalze auf die in ihrer Position bereits fixierten Schleifmittelkörner aufgewalzt. Die dabei erhaltene Deckbeschichtung von 73 g/m² wird anschließend durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 50 kGy gehärtet.

Beispiel 4: Für die Herstellung eines gestreuten Schleifmittels werden folgende Bindemittel eingesetzt: Grundschichtbindemittel GSB: Ein acrylmodifizierter Polyester PEA6, unverdünnt mit einer Viskosität von 1200 mPas, einer durchschnittlichen Funktionalität von 4 und einer durchschnittlichen Molmasse von 1200. Deckschichtbindemittel DSB: 70 Gew.-Teile des acrylmodifizierten Polyesters PEA7 mit einer Viskosität von

0 261 098

15 Pas, einer durchschnittlichen Funktionalität von 3 und einem durchschnittlichen Molgewicht von 1500 werden mit 20 Gew.-Teilen Tripropylenglycoldiacrylat und 10 Gew.-Teilen i-Bornylacrylat verdünnt, wobei die derart erhaltene Mischung eine Viskosität von 125 mPas aufweist.

Auf ein speziell beschichtetes Gewebe mit elnem Flächengewicht von 344 g/m² wird mittels eines Aufziehgeräts das GSB in einer Stärke von 51 g/m² aufgetragen. Anschließend wird mit einer für diesen Zweck üblichen elektrostatischen Auftragsvorrichtung Korund mit der Körnung P80 aufgebracht, so daß ein Kornauftrag von 235 g/m² erzielt wird. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 20 kGy gehärtet. Danach wird das DSB mit einer Gummiwalze auf die in ihrer Position bereits fixierten Schleifmittelkörner aufgewalzt. Die dabei erhaltene Deckbeschichtung von 91 g/m² wird anschließend durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 50 kGy gehärtet.

Beispiel 5: Für die Herstellung eines gestreuten Schleifmittels werden folgende Bindemittel eingesetzt:
Grundschichtbindemittel GSB: Hautleim wird mit Wasser auf eine Viskosität von 950 mPas verdünnt.
Deckschichtbindemittel DSB: wie bei Belspiel 1.

Auf eine beschichtetes Papier mit einem Flächengewicht von 234 g/m² wird mittels eines Aufziehgeräts das GSB in einer Stärke von 95 g/m² aufgetragen. Anschließend wird mit einer für diesen Zweck üblichen elektrostatischen Auftragsvorrichtung Korund mit der Körnung P80 aufgebracht, so daß ein Kornauftrag von 265 g/m² erzielt wird. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird in einem Heißluftkanal getrocknet. Danach wird das DSB mit einer Gummiwalze auf die in ihrer Position bereits fixierten Schleifmittelkörner aufgewalzt. Die dabei erhaltene Deckbeschichtung von 75 g/m² wird anschließend durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 60 kGy gehärtet.

Beispiel 6: Für die Herstellung eines gestreuten Schleifmittels werden folgende Bindemittel eingesetzt (Vergleich):

Grundschichtbindemittel GSB: 70 Gewichtsteile eines Ungesättigten Polyesters auf Maleinatbasis UPE1 mit der Viskosität 83 Pas, einer durchschnittlichen Funktionalität von 2,8 und einer durchschnittlichen Molmasse von 1200 werden mit 30 Gewichtsteilen 1,4-Butandioldlmethacrylat verdünnt. Die Mischung weist eine Viskosität von 2,6 Pas auf.

Deckschichtbindemittel DSB: 60 Gewichtsteile eines Ungesättigten Polyesters UPE2 auf Maleinatbasis mit einer Viskosität von 68 Pas, einer durchschnittlichen Funktionalität von 3,5 und einer durchschnittlichen Molmasse von 1500 werden mit 5 Gewichtsteilen Trimethylolpropantriacrylat, 10 Gewichtsteilen 1,6-Hexandioldiacrylat und 25 Gewichtsteilen 1,4-Butandioldiacrylat verdünnt. Die Viskosität der derart erhaltenen Mischung beträgt 220 mPas.

Auf ein speziell beschichtetes Gewebe mit einem Flächengewicht von 344 g/m² wird mittels eines Aufziehgeräts das GSB in einer Stärke von 41 g/m² aufgetragen. Anschließend wird mit einer für diesen Zweck üblichen elektrostatischen Auftragsvorrichtung Korund mit der Körnung P80 aufgebracht, so daß eine Kornauftrag von 255 g/m² erzielt wird. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 40 kGy gehärtet. Danach wird das DSB mit einer Gummiwalze auf die in ihrer Position bereits fixierten Schleifmittelkörner aufgewalzt. Die dabei erhaltene Deckbeschichtung von 112 g/m² wird anschließend durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 70 kGy gehärtet.

Beispiel 7: Für die Herstellung eines gestreuten Schleifmittels auf Unterlage werden folgende Bindemittel eingesetzt (Vergleich):

Grundschichtbindemittel GSB: Ein acrylmodifiziertes Epoxidharz EPA1, unverdünnt mit einer Viskosität von 150 Pas, einer durchschnittlichen Funktionalität von 3,3 und einem durchschnittlichen Molgewicht von 650. Deckschichtbindemittel DSB: 70 Gew.-Teile eines acrylmodifizierten Epoxidharzes EPA2 mit einer Viskosität von 5 Pas, einer durchschnittlichen Funktiona lität von 2,5 und einem durchschnittlichen Molgewicht von 540 werden mit 10 Gew.-Teilen 1,4-Butandioldimethacrylat und 20 Gew.-Teilen i-Bornylacrylat verdünnt, wobei die derart erhaltene Mischung eine Viskosität von 88 mPas aufweist.

Auf ein speziell beschichtetes Gewebe mit elnem Flächengewicht von 344 g/m² wird mittels eines Aufziehgeräts das GSB in einer Stärke von 46 g/m² aufgetragen. Anschließend wird mit einer für diesen Zweck üblichen elektrostatischen Auftragsvorrichtung Korund mit der Körnung P80 aufgebracht, so daß ein Kornauftrag von 241 g/m² erzielt wird. Das so erhaltene Zwischenprodukt wird durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 25 kGy gehärtet. Danach wird das DSB mit einer Gummiwalze auf die in ihrer Position bereits fixierten Schleifmittelkörner aufgewalzt. Die dabei erhaltene Deckbeschichtung von 87 g/m² wird anschließend durch Elektronenstrahlung (500 kV) mit einer Dosis von 50 kGy gehärtet.

Prüfmethode:

Aus den in den Beispielen 1 bis 7 erhaltenen Schleifmittelmustern werden Prüfstreifen mit den Maßen 20 x 300 mm derart um ein Prüfrohr mit einer genormten Materialgüte gelegt, daß der halbe Umfang des Rohres ständig vom Prüfstreifen kontaktiert wird. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes des Prüfrohres sowie des Prüfstreifens erfolgt dreimal nach jeweils 500 Hüben. Der Prüfstreifen wird durch eine Gewicht von 5 kg gespannt und durch einen Kurbeltrieb 500 mal über das Prüfrohr hin und her gezogen.

65

60

5

10

15

25

30

35

Prüfergebnisse:

5	Beispiel	Abschliff (A)	Schleifmittelverlust (SV)	Faktor A/SV_
	1	1,01	0,15	6,7
10	2	1,24	0,20	6,2
	3	0,98	0,17	5,8
	4	1,01	0,19	5,5
45	5	0,90	0,21	. 4,3
15	6 (Vergleich)	0,37	0,27	1,4
	7 (Vergleich)	0,79	0,25	3,2

20

25

30

Wie den Prüfergebnissen zu entnehmen ist, zeigt es sich, daß bei Einsatz von Ungesättigten Polyestern Schleifmittel erhalten werden, die den eingangs angeführten Anforderungen nicht entsprechen und daher in der Praxis keine Verwendung finden können.

Die Beisplele zeigen, daß,wie erfindungsgemäß vorgesehen, mit einem Schleifmittel, bei dem das strahlungsgehärtete Bindemittel mit zumindest einem mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure und/oder Halogenacrylsäuren bzw. deren Derivat(en) modifizierten gesättigten, also mit in α , β -Stellung zu einer Carboxylgruppe keine Unsättigung aufweisenden Hydroxy- und/oder Dicarbonsäuren aufgebauten Polyester gebildet ist, wesentlich bessere Eigenschaften erreicht werden als mit bisher bekannten Schleifmitteln.

Patentansprüche

35

40

1. Schleifmittel mit einem Träger und mittels zumindest eines strahlengehärteten, Kunstharz-Basis aufweisenden Bindemittels an diesen gebundenen Schleifkörnern, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Schlicht des, bevorzugt mehrlaglgen, Bindemittels mit zumindest einem mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure und/oder Halogenacrylsäuren bzw. deren Derivat(en) modifizierten, mit in α - β -Stellung zu einer Carboxylgruppe keine Unsättigung aufweisenden Hydroxy-und/oder Di-(Poly-)carbonsäuren aufgebauten Polyester gebildet und strahlengehärtet ist.

45

Schleifmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des wie Im Anspruch 1 angegeben modifizierten Polyesters im Bindemittel zumindest 50 Gew.-%, vorzugsweise zumindest 70 Gew.-%, beträgt.
 Schleifmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel mindestens

50

3. Schleifmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel mindestens einen bezüglich der Säurekomponente auf Basis kelne α,β -Unsättigung aufweisender aliphatischer Hydroxycarbonsäure(n), keine α - β -Unsättigung aufweisender aliphatischer, keine α - β -Unsättigung aufweisender cycloaliphatischer und/oder aromatischer Dicarbonsäure(n) und/oder aromatischer Polycarbonsäure(n) gebildeten Polyester und/oder mindestens einen bezüglich der Alkoholkomponente auf Basis gegebenenfalls alkoxylierter Diole, Triole und/oder Polyole gebildeten Polyester aufweist.

4. Schleifmitel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit an den Träger gebundener Bindemittel-Grundund darüber angeordneter Deckschicht und in diesen Schichten befindlichen Schleifkörnern, dadurch gekennzeichnet, daß das strahlengehärtete Bindemittel von Grundschicht und/oder Deckschicht jeweils eine Pendelhärte von 140 bis 240 s, vorzugsweise von 160 bis 220 s, aufweist.

55

5. Schleifmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das strahlengehärtete Bindemittel der Grundschicht eine Tiefung von 0,1 bis 5,0 mm, vorzugsweise von 0,3 bis 2,5 mm, und/oder jenes der Deckschicht eine Tiefung von 0,5 bis 8,0 mm, vorzugsweise von 1,5 bis 5,5 mm, aufweist.

60

6. Schleifmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei mehrlagigem Bindemittel zumidest eine Schicht, vorzugsweise die Grundschicht, mit einem konventionellen Bindemittel, insbesondere tierischem Leim, Hautlelm, oder einem Harz auf Harnstoff-Basis oder Phenol-Basis gebildet ist.

7. Schleifmittel-Zusammensetzung für das Schleifmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Bindemittel mindestens einen, wie im Anspruch 1 angegebenen, modifizierten Polyester für die Grund- und/oder Deckschicht aufweist, welcher mit mindestens einem reaktiven Verdünner bzw. mindestens eine copolymerisierbaren Verbindung, insbesondere (Meth)acrylsäureester

- mit 1 6 (Meth)acrylgruppen pro Molekül, auf einen Polyestergehalt von zumindest 50 Gew.-%, vorzugsweise von zumindest 70 Gew.-%, verdünnt ist.
- 8. Schleifmittel-Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Bindemittel für die Grund- und/oder Deckschicht jeweils einen mittleren Doppelbindungsgehalt von 2,5 bis 8 Mol/kg, vorzugsweise von 3 bis 7 Mol/kg, aufweist.
- 9. Schleifmittel-Zusammensetzung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Bindemittel für die Grundschicht eine Viskosität von 500 bis 2.10⁵ mPas, vorzugsweise von 1500 bis 10⁵ mPas, und/oder ihr Bindemittel für die Deckschicht eine Viskosität von 80 bis 5.10⁴ mPas, vorzugsweise von 100 bis 5.10³ mPas, aufweist.

5

10

20

35

45

50

55

60

- 10. Schleifmittel-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie für die Grundschicht zumindest einen wie im Anspruch 1 oder 3 angegebenen modifizierten Polyester mit einem mittleren Gehalt an Doppelbindungen pro Molekül von 3 bis 8, vorzugsweise von 4 bis 6, bzw. mit einem mittleren Doppelbindungsgehalt von 2 bis 8 Mol/kg, vorzugsweise von 3 bis 7 Mol/kg, und/oder für die Deckschicht mindestens einen wie angegeben modifizierten Polyester mit einem mittleren Gehalt an Doppelbindungen pro Molekül von 3 bis 6, vorzugsweise von 3,5 bis 5, bzw. mit einem mittleren Doppelbindungsgehalt von 2 bis 8 Mol/kg, vorzugsweise von 3 bis 6,5 Mol/kg, aufweist.
- 11. Schleifmittel-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadruch gekennzeichent, daß sie für die Grundschicht mindestens einen modifizierten Polyester mit einer mittleren Molmasse von 500 bis 10⁴, vorzugsweise von 600 bis 5.10³, und/oder für die Deckschicht mindestens einen modifizierten Polyester mit einer mittleren Molmasse von 500 bis 3000, vorzugsweise von 600 bis 1500, aufweist.
- 12. Schleifmittel-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie für die Grundschicht mindestens einen modifizierten Polyester mit einer Viskosität von 3.10³ bis 3.10⁵ mPas, vorzugsweise von 5.10³ bis 1,5.10⁵ mPas, und/oder für die Deckschicht mindestens einen modifizierten Polyester mit einer Viskosität von 400 bis 5.10⁴ mPas, vorzugsweise von 500 bis 10⁴ mPas, aufweist.
- 13. Schleifmittel-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie für die Grundschicht mindestens einen nach Strahlungshärtung eine Pendelhärte nach König von 100 bis 240 s, vorzugsweise von 150 bis 230 s, aufweisenden, modifizierten Polyester und/oder für die Deckschicht mindestens einen nach der Strahlungshärtung eine Pendelhärte nach König von 60 bis 220 s, vorzugsweise von 80 bis 200 s, aufweisenden, modifizierten Polyester aufweist.
- 14. Schleifmittel-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ihrem Bindemittel für die Grund- und/oder Deckschicht Zusatzstoffe, wie z.B. Füllstoffe, Netzmittel, bis zu einem Anteil von maximal 50 Gew.-%, vorzugsweise von maximal 30 Gew.-% zugesetzt sind.
- 15. Verfahren zur Herstellung eines Schleifmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei dem man auf einem Träger eine Bindemittel-Grundschicht und auf bzw. in diese, vorzugsweise im elektrischen Feld, die Schleifkörner aufbringt, das Bindemittel der Grundschicht zumindest vor- bzw. anhärtet, sowie anschließend eine Bindemittel-Deckschicht aufbringt und die Bindemittel durch Elektronenstrahlung aushärtet, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel für zumindest eine der Schichten mindestens ein, wie in den vorhergehenden Ansprüchen angegebener, modifizierter, mit Hydroxy- und/oder Di-(Poly)carbonsäure ohne $\alpha.\beta$ -Unsättigung aufgebauter Polyester oder ein solches auf Basis zumindest eines derartig modifizierten Polyesters eingesetzt wird.
- 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Schleifmittel-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 7 bis 14 einegesetzt wird.
- 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die Bindemittel durch Elektronenstrahlen mit 175 keV bis 1 MeV, vorzugsweise von 250 keV bis 600 keV, mit einer Dosis von 5 bis 300 kGy, vorzugsweise von 10 bis 120 kGy, gehärtet wird bzw. werden.

11 Veröffentlichungsnummer:

0 261 098

A3

(2)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 87890194.1

(9) Int. Cl.4: B24D 3/00 , B24D 3/20 ,

B24D 11/00

2 Anmeldetag: 20.08.87

Priorität: 21.08.86 AT 2252/86

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 23.03.88 Patentblatt 88/12

Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB LI SE

Weröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 15.11.89 Patentblatt 89/46 Anmelder: Igel -Schleifmittel Gesellschaft m.b.H.

A-5303 Thalgau(AT)

② Erfinder: Wagini, Heinz Jos-Messner-Strasse 17 A-5020 Salzburg(AT)

Erfinder: Wendrinsky, Josef, Dr. Dipl.-Ing.

Brückengasse 10-12/2/29

A-1060 Wien(AT)

Erfinder: Grienauer, Walter Elchengasse 2b/l/4/26 A-1120 Wien(AT)

Vertreter: Wildhack, Helmut, Dipl.-ing. Dr. et al Strohgasse 10 A-1030 Wien(AT)

- Schleifmittel bzw. Schleifmittelzusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung.
- Die Erfindung betrifft ein Schleifmittel mit einem Träger und mittels zumindest eines strahlengehärteten, Kunstharz-Basis aufweisenden Bindemittels an diesen gebundenen Schleifkörnern. Zur Verbesserung der Eigenschaften der Schleifmittel ist vorgesehen, daß zumindest eine Schicht des, bevorzugt mehrlagigen, Bindemittels mit zumindest einem mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure und/oder Halogenacrylsäuren bzw. deren Derivat(en) modifizierten, kelne α,β-ungesättigte Hydroxy- oder Dicarbonsäure aufweisenden, Polyester gebildet und strahlengehärtet ist.

Die Erfindung betrifft weiters Schleifmittel-Zusammensetzungen und Verfahren zu ihrer Herstellung.

品



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 89 0194

		E DOKUMENTE		i i		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebli	ents mit Angabe, soweit erfor chen Teile		letrifft nspruch	KLASSIFIKA ANMELDUN	
D,A	US-A-4 047 903 (W. * Zusammenfassung; 16-28; Spalte 4, Ze Spalte 5, Zeilen 23	Spalte 3, Zeilen eilen 23,32,39;		17	B 24 D B 24 D	
A	DE-A-1 080 771 (K. * Ansprüche 1,2; Sp *	-H. KAISER) alte 2, Zeilen 4	0-48	17		
A	GB-A-1 082 291 (MI MANUFACTURING CORP. * Seiten 5,6; Tabel)	1-1	17	·	·
					RECHERCI SACHGEBIE	HERTE TE (Int. Cl.4)
					B 24 D	
Der vo	orliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche e	rstellt			
DE	Retherehenort EN HAAG	Abschlinkstum der R 25-08-1989		WEIN	Prifer BERG J.J.	 М.
X : von Y : von and A : tecl	KATEGORIE DER GENANNTEN I besonderer Bedeutung allein besonderer Bedeutung in Verbindung leren Veröffentlichung derselben Kate hologischer Hintergrund htschriftliche Offenbarung	tet E: älte g mit einer D: in gorie L: aus	Erfindung zugrunde eres Patentdokument th dem Anmeldedatu der Anmeldung ange andern Gründen an tglied der gleichen F	t, das jedoc im veröffen Führtes Do igeführtes I	ch erst am oder stlicht worden ist okument Dokument	

FORM 1503 00.42 (P04

O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument